

(51)

Int. Cl.:

C 07 c, 149/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 o, 23/03

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2 228 217

Aktenzeichen: P 22 28 217.3-42

Anmeldetag: 9. Juni 1972

Offenlegungstag: 14. Dezember 1972

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 10. Juni 1971

(33)

Land: Japan

(31)

Aktenzeichen: 41347-71

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Thioäthers

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Lion Fat & Oil Co., Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Patentanwalt,
8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Okumura, Osamu, Funabashi; Sakatani, Takenobu, Chiba; Chiba;
Nagayama, Masuzo, Tokio (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2 228 217

LY - 4

1 A - 369

9. Juni 1972

LION FAT AND OIL COMPANY LIMITED,
T o k y o , Japan

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines
Thioäthers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Thioäthers durch Umsetzung eines α -Olefins mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen mit einer Mercaptoverbindung der Formel RSH, wobei R eine Mono-, Di- oder Tri-hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Gegenwart von Luft als Radikalstarter.

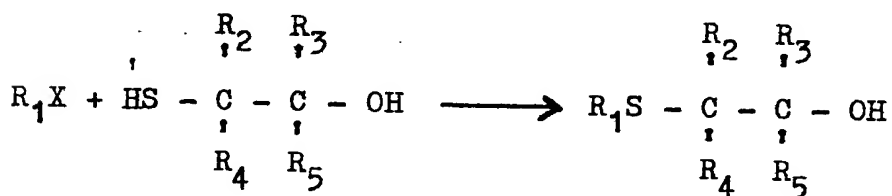
Bei herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Thioäthern durch Umsetzung von Olefinen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen mit Mercaptoverbindungen in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff als Radikalstarter wurde eine Induktionsperiode der Reaktion vermieden oder es wurde eine heftige Reaktion durch Zusatz von bis zu 50 % der Reaktionslösung zu den Ausgangsmaterialien im Chargenbetrieb gesteuert oder bis zu 99 % der Reaktionslösung wurden im kontinuierlichen Betrieb in Umlauf gebracht. Die Reaktionstemperatur wurde im Bereich von -50°C bis etwa 100°C und vorzugsweise von 0°C bis etwa 50°C gewählt und die Menge an Sauerstoff wurde im Bereich von 0,01 bis 10 l/kg umgesetztes Olefin gewählt. Der Reaktionsdruck lag im Bereich von 0,5 bis 10 Atmosphären (Britisches Patent 1.174.158).

209851/1214

Bei den herkömmlichen Verfahren sollte die Reaktionslösung sowohl beim Chargenbetrieb als auch beim kontinuierlichen Betrieb in das Reaktionssystem zurückgeführt werden. Somit bestand der erhebliche Nachteil, daß groß dimensionierte Reaktionsapparaturen erforderlich waren und daß große Mengen an Nebenprodukten bei der gewählten Temperatur anfielen, da es schwierig war, die Temperatur in dem Reaktor zu steuern. Bei dem angegebenen Bereich der eingeführten Luftmenge ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering. Demgemäß wurde ein noch größer dimensionierter Reaktor erforderlich.

Es sind ferner Verfahren bekannt geworden, bei denen mit ultravioletten Strahlen bestrahlt wurde oder bei denen ein Katalysator als Radikalstarter zugesetzt wurde, wie z. B. Benzoylperoxid oder Azoisobutyronitril. Bei ersterem Verfahren sind die Kosten für die Apparatur und den Betrieb recht hoch und es schwierig, das Verfahren im industriellen Maßstab kontinuierlich durchzuführen. Bei letzterem Verfahren setzt nach der Induktionsperiode eine heftige Reaktion ein. Mit der Durchführung dieses Verfahrens ist aufgrund der exothermen Reaktion eine gewisse Gefahr verbunden und es ist schwierig, den Katalysator zu entfernen. Hierdurch sinkt die Qualität und die Kosten für die Reinigung steigen.

Es ist ferner bekannt Thioäther durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Mercaptoverbindungen in Gegenwart von Alkali bei hoher Temperatur durch eine ionische Reaktion herzustellen (deutsches Patent Nr. 1.568.215). Diese Reaktion verläuft nach folgendem Reaktionsschema:



wobei X ein Halogenatom bedeutet, R_1 eine $C_1 - C_4$ -Alkylgruppe oder eine $C_3 - C_4$ -Alkenylgruppe und wobei R_2 , R_3 , R_4 und R_4 Alkylgruppen bedeuten.

Wenn R_1 eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen ist, so ist dieses bekannte Verfahren sehr wirksam. Wenn jedoch der Rest R_1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen ist, so ist dieses bekannte Verfahren nicht leistungsfähig und die Kosten für die Reinigung sind äußerst hoch.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Thioäthern zu schaffen, bei dem eine Rückführung der Reaktionslösung vermieden wird und ein hoch reines Produkt in glatter Reaktion erzielt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Reaktion in mindestens zwei Rühr-Durchflußreaktionsgefäßen durchführt und das erste Reaktionsgefäß auf einer Reaktionstemperatur von $60 - 150^\circ\text{C}$, vorzugsweise $80 - 150^\circ\text{C}$ mit einer Luftzufuhr von $0,1 - 100 \text{ l/kg}$ umgesetztes α -Olefin hält und das zweite und die folgenden Reaktionsgefäße auf einer Reaktionstemperatur von $-30 - \text{etwa } 150^\circ\text{C}$, vorzugsweise auf $0 - 80^\circ\text{C}$ mit einer Luftzufuhr von $0,1 - 100 \text{ l/l kg}$ des umgesetzten α -Olefins hält und daß man die Umsetzung lösungsmittelfrei durchführt.

Vorzugsweise werden 3 bis 6 Reaktionsgefäße verwendet.

Die Umsetzung des α -Olefins mit der Mercaptoverbindung findet in exothermer Reaktion statt. Der Wärmewert ist relativ groß. Bei der Umsetzung von 1-Dodecen mit 2-Mercaptoäthanol hat die Reaktionswärme den Wert von 24 kcal/Mol .

20985.1/1214

Wenn im Chargenbetrieb gearbeitet wird und die Reaktionslösung nicht zurückgeführt wird, so ergibt sich eine bestimmte Induktionsperiode und die Reaktionstemperatur steigt plötzlich durch die nach Ablauf der Induktionsperiode einsetzende heftige Reaktion stark an, so daß die Reaktionssteuerung unmöglich ist und die Gefahr einer Explosion oder einer Zersetzung des Produkts nicht vermieden werden kann.

Dieselben Nachteile wurden bei herkömmlichen Verfahren mit Rückführung der Reaktionslösung in das Reaktionssystem festgestellt. Es hat sich nun überraschend gezeigt, daß bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit mehreren in Reihe geschalteten Rühr-Durchflußreaktionsgefäßen eine heftige Radikalreaktion vermieden werden kann. Die Reaktion läuft sanft ab und der Kühleffekt kann gesteigert werden, wenn die Reaktionstemperatur ansteigt, so daß die Steuerung der Reaktionstemperatur leicht bewerkstelligt werden kann.

Es wurde gefunden, daß zwischen der Reaktionstemperatur und der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit eine lineare Beziehung besteht. Die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in Abhängigkeit von der Zunahme der Reaktionstemperatur ab.

Wenn z. B. 1-Dodecen mit 2-Mercaptoäthanol umgesetzt wird, so findet man die folgende Beziehung zwischen spezifischer Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur.

$$K_{\text{obsd}} = 4,37 \times 10^{-10} \exp. (4,81/T)$$

T: absolute Temperatur

Demgemäß sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Reaktionstemperatur. Somit verläuft die Reaktion sanft und der Wärmewert sinkt. Darüber hinaus steigt die gegenseitige Löslichkeit von Olefin und Mercaptoverbindung in Abhängigkeit von der Zunahme der Reaktionstemperatur. Das bei niedrigerer Temperatur inhomogene System wird homogen, so daß die Reaktion

209851/1214

glatt abläuft und nicht sehr von den Rührbedingungen abhängt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein α -Olefin mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen verwendet. Andere Olefine mit mehr oder weniger Kohlenstoffatomen können nicht bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, da die verwendeten Reaktionsgefäße nicht für die Umsetzung derartiger Olefine geeignet sind, da die Siedepunkte und Schmelzpunkte dieser Olefine und der aus diesen Olefinen entstehenden Sulfide nicht für die Durchführung des Verfahrens geeignet sind.

Es werden Mercaptoverbindungen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen verwendet. Andere Mercaptoverbindungen mit mehr oder weniger Kohlenstoffatomen sind nicht geeignet, da solche Mercaptoverbindungen nicht in den verwendeten Reaktionsgefäßen umgesetzt werden können. Der Schmelzpunkt und der Siedepunkt dieser Mercaptoverbindungen und der entstehenden Sulfide sind für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit mehreren in Reihe geschalteten Rühr-Durchflußreaktionsgefäßen durchgeführt. Wenn die Reaktion mit nur einem Reaktionsgefäß durchgeführt wird, so ist ein groß dimensioniertes Gefäß erforderlich und die Steuerung der Reaktionstemperatur, welche sich aufgrund der exothermen Reaktion einstellt, ist schwierig und die Reaktionsdauer erhöht sich. Demgemäß ist es erforderlich, zwei oder mehrere Reaktionsgefäße und insbesondere drei bis sechs Reaktionsgefäße zu verwenden, um die Kosten zu senken.

Der Ausdruck "Rühr-Durchflußreaktionsgefäß" bezeichnet ein Reaktionsgefäß mit mindestens einem Einlaß für ein Ausgangsmaterial und einem Auslaß zur Entnahme des Reaktionsprodukts und mit einem Lufteinlaß. Ferner ist das Gefäß mit einer Heiz- und Kühlvorrichtung sowie mit einem Rührwerk zur voll-

209851/1214

ständigen Durchmischung ausgerüstet. Vorzugsweise hat der Einlaß des Ausgangsmaterials einen größtmöglichen Abstand vom Auslaß des Reaktionsproduktes. Ferner ist bevorzugterweise am Boden des Reaktionsgefäßes eine Öffnung zum Einleiten von Luftvorgesehen, sowie ein Glasfilter.

Die Reaktionstemperatur wird im Bereich von 60 bis 150 °C und vorzugsweise im Bereich von 80 bis 100 °C im ersten Reaktor und im Bereich von -30 bis etwa 150 °C, vorzugsweise von 0 bis 80 °C im zweiten und in den folgenden Reaktionsgefäßen gehalten. Wenn die Reaktionstemperatur unterhalb oder oberhalb den genannten Bereichen liegt, so wird die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit äußerst gering und die Vorteile des kontinuierlichen Betriebs gehen verloren. Ferner ist die Steuerung der Reaktionstemperatur im ersten Reaktionsgefäß schwierig, wenn die Reaktionstemperatur in diesem Gefäß außerhalb des genannten Bereiches liegt.

Die Menge an eingeführter Luft liegt im Bereich von 0,1 bis 100 l, vorzugsweise 50 bis 100 l pro 1 kg des umgesetzten α -Olefins. Wenn die Luftmenge unterhalb des genannten Bereiches liegt, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit recht gering. Wenn andererseits die Luftmenge oberhalb des genannten Bereiches liegt, so stellt sich keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ein und es entstehen große Mengen an Nebenprodukten.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die folgenden Vorteile:

- 1.) Eine Rückführung des Reaktionsproduktes ist nicht erforderlich, so daß das Volumen des Reaktionsgefäßes klein gehalten werden kann.
- 2.) Die Reaktion kann in den Reaktionsgefäßen im gleichförmigen oder homogenen Reaktionssystem durchgeführt werden.

- 3.) Eine Induktionsperiode der Reaktion und eine heftige Radikaladditionsreaktion werden vermieden, so daß die Reaktion sanft abläuft. Demgemäß werden keine Nebenprodukte gebildet und das Reaktionsprodukt ist äußerst rein.
- 4.) Die Reaktionstemperatur kann leicht gesteuert werden.
- 5.) Die erhaltenen Sulfide eignen sich als Ausgangsmaterialien oder Zwischenprodukte für Builder für Vollwaschmittel, als Schaumstabilisatoren oder Schaumbooster für Feinwaschmittel, als Schmutzdispergiermittel für Seifen, als Schaum- und Viskositätssteigerungsmittel für Shampoos, als Antioxidantien für Kunststoffe, als Antikorrosionsmittel für Metalle, als Weichmachungsmittel für Fasern, als Penetrationsmittel, als Fungizide und als Mittel zum Weichmachen der Haut.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

3 Rühr-Durchflußreaktionsgefäße mit je 10 l Volumen ($V_1 - V_3$) sind gemäß Fig. 1 hintereinandergeschaltet, wobei V_1 , V_2 und V_3 jeweils die einzelnen Reaktionsgefäße bezeichnen, und wobei das Bezugszeichen 1 jeweils einen Rührer bezeichnet.

1-Dodecen wird kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 80 g/min und 2-Mercaptoäthanol wird kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 37,1 g/min in den Reaktionsbehälter V_1 eingeleitet, wobei jeweils auf das Verhältnis eingestellte Pumpen verwendet werden. Die Mischung fließt vom Reaktionsgefäß V_1 in das Reaktionsgefäß V_2 und weiter in das Reaktionsgefäß V_3 , wobei die Umsetzung stattfindet. Luft wird beständig mit einem Überdruck von $0,6 \text{ kg/cm}^2$ durch jeweils eine Glasfritte am Boden des Reaktionsgefäßes in feinen Bläschen eingeleitet.

209851/1214

Die Reaktionstemperatur und die Luftmenge in jedem Reaktionsgefäß sind im folgenden zusammengestellt:

1. Reaktionsgefäß V_1	80 °C	150 l/h
2. Reaktionsgefäß V_2	55 °C	100 l/h
3. Reaktionsgefäß V_3	55 °C	100 l/h

Es wurde jeweils die Umsetzung am Auslaß eines jeden Umsetzungsgefäßes gemessen. Die Bestimmung wurde anhand der restlichen Mercaptoverbindung durchgeführt, wobei eine 1/10 N-Kupferbutylphthalatlösung verwendet wurde:

1. Reaktionsgefäß V_1 :	60,3 %
2. Reaktionsgefäß V_2 :	85,0 %
3. Reaktionsgefäß V_3 :	92,1 %.

Die Reinheit des erhaltenen Sulfids betrug 99 %.

Vergleichsbeispiel 1

Andererseits wurde das Verfahren gemäß Beispiel 1 unter veränderten Reaktionsbedingungen durchgeführt, wobei die Reaktionstemperaturen vom 1. bis zum 3. Umsetzungsgefäß 50 °C betrugen und wobei 33 % der Reaktionslösung zurückgeführt wurden. Die Reaktionstemperatur des ersten Reaktionsgefäßes V_1 war unbeständig aufgrund plötzlichen Anstiegens und Abfallens der Temperatur. Somit war es schwierig, die Temperatur auf einem bestimmten Wert zu halten.

Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei 33 % der Reaktionslösung zurückgeführt wurden und jeweils ein Umsetzungsgefäß mit 13 l Volumen verwendet wurde. Die Reaktion verlief glatt und die Reaktionstemperatur konnte auf einem bestimmten Wert gehalten werden, ohne daß es zu scharfen

209851/1214

Ansteigen oder Abfallen der Temperatur kam. Die Ausbeute war derjenigen gemäß Beispiel 1 vergleichbar, jedoch betrug das Volumen des Umsetzungsgefäßes etwa das 1,3-fache im Vergleich zu demjenigen gemäß Beispiel 1.

Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Umwandlung am Einlaß des 1. Gefäßes V_1	0 %	30,0 %	30,0 %
Umwandlung am Auslaß des 1. Gefäßes V_1	60,3 %	77,7 %	66,9 %
Umwandlung am Auslaß des 2. Gefäßes V_2	85,0 %	88,6 %	86,2 %
Umwandlung am Auslaß des 3. Gefäßes V_3	92,1 %	93,0 %	92,1 %

Vergleichsbeispiel 3

In einen 500 ml - Vierhalskolben, welcher mit einem Rührer und mit einem Kühler sowie mit einem Lufteinleitungsrohr ausgerüstet war, wurden 84 g (0,5 Mole) 1-Dodecen mit 39 g (0,5 Mole) 2-Mercaptoäthanol umgesetzt. Die Reaktion wurde bei 50 °C unter Einleitung von Luft mit einer Geschwindigkeit von 0,5 l/h durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde nicht in das Reaktionsgefäß zurückgeführt und die Induktionsperiode betrug 11 min. Nach der Induktionsperiode setzte eine heftige Reaktion ein und die Temperatur stieg plötzlich auf 105 °C.

209851/1214

Vergleichsbeispiel 4

Wenn die Reaktionslösung (mehr als 30 %) in das Reaktionsgefäß zurückgeführt wurde, so wurde keine Induktionsperiode festgestellt. Jedoch stieg die Reaktionstemperatur auf 105 °C. Die Beziehungen zwischen Reaktionsdauer und Umwandlung in Vergleichsbeispiel 3 sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Reaktionsdauer	Umwandlung
15 min	69,5 %
30 min	81,5 %
40 min	84,5 %
50 min	86,0 %
100 min	89,0 %
220 min	92,1 %

Induktionsperiode: 11 min

Sowohl in Beispiel 1 als auch in Vergleichsbeispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2 wurde kein Sulfoxid oder Sulfon, welche Oxydationsprodukte der Sulfide sind als Nebenprodukte gebildet. Bei den Chargenverfahren gemäß Vergleichsbeispielen 3 und 4 werden jedoch große Mengen der Nebenprodukte gebildet und das entstehende Produkt hat eine geringe Reinheit.

Die Ergebnisse der Dünnschichtchromatographie des Reaktionsproduktes sind in Fig. 2 dargestellt. Bei der Analyse wurde Kieselgel G nach Stahl verwendet und eine Mischung von Chloroform und Methanol im Verhältnis 9:1 mit 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wurde als Entwickler verwendet.

Vergleichsbeispiele 5 - 9

In ein 500 ml Rühr-DurchflußReaktionsgefäß wurde 1-Dodecen kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 15,0 g/min eingeleitet und 2-Mercaptoäthanol wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 7,0 g/min eingeleitet und die Geschwindigkeit der Lufteinleitung wurde variiert.

Die Reaktion wurde bei 80 °C durchgeführt und die Geschwindigkeit der Lufteinleitung betrug 0,01 l/h, 0,10 l/h, 10 l/h und 50 l/h. Die anfallenden Produkte wurden analysiert und auf die Geschwindigkeit der Lufteinleitung pro 1 kg α -Olefin umgerechnet. Es wurde festgestellt, daß bei einer Lufteinleitungsgeschwindigkeit von 0,1 bis 100 l/h die Reaktion glatt verlief. Die als Oxydationsprodukte des Sulfids gebildeten Sulfoxide und Sulfone wurden nicht festgestellt. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt.

Wenn die Lufteinleitungsgeschwindigkeit geringer als 0,1 l/h war, so war die Reaktionsgeschwindigkeit recht gering und die Umwandlung des α -Olefins war ebenfalls zu gering, so daß es schwierig war, das Produkt in wirtschaftlicher Weise herzustellen.

Wenn die Geschwindigkeit der Lufteinleitung oberhalb 100 l/h lag, so wurde keine wesentliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Steigerung der Lufteinleitungsgeschwindigkeit festgestellt und die Umwandlung von 1-Dodecen wurde nicht erhöht. Andererseits wurde festgestellt, daß die Menge von Sulfoxid und Sulfon, welche Nebenprodukte der Reaktion sind, merklich mit Steigerung der Lufteinleitungsgeschwindigkeit stieg, so daß die Reinheit des Produktes abnahm. Die Ergebnisse der Dünnschichtchromatographie des Reaktionsproduktes sind in Fig. 3 dargestellt.

209851/1214

Die Analysenbedingungen stimmen mit denjenigen gemäß Fig. 2 überein.

Vergleichs- beispiele	Geschwindigkeit der Lufteinleitung		
	l/h	Luftgeschwindigkeit pro 1 kg α -Olefin	Umwandlung des 1-Dodecens (%)
5	0,01	0,17	6,7
6	0,1	0,56	20,0
7	1,0	3,03	36,7
8	10,0	21,6	51,5
9	50,0	103,0	54,0

Beispiel 2

Gemäß Beispiel 1 wurde 1-Dodecen kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 80,0 g/min und α -Thioglycerin mit einer Geschwindigkeit von 51,4 g/min eingeleitet. Die Reaktionstemperatur und die Geschwindigkeiten der Lufteinleitung sind im folgenden zusammengestellt:

1. Umsetzungsgefäß V_1 :	90 °C	145 l/h
2. Umsetzungsgefäß V_2 :	55 °C	95 l/h
3. Umsetzungsgefäß V_3 :	55 °C	95 l/h.

Die Umwandlungen am Auslaß eines jeden Umsetzungsgefäßes sind im folgenden zusammengestellt:

1. Umsetzungsgefäß V_1 :	58,8 %
2. Umsetzungsgefäß V_2 :	84,0 %
3. Umsetzungsgefäß V_3 :	91,4 %.

Die Reaktion verlief glatt und die Reaktionstemperatur konnte leicht gesteuert werden.

209851/1214

Das anfallende Produkt enthielt 2,3-Dihydroxy-propyldodecylsulfid und nicht-umgesetztes α -Olefin und α -Thioglycerin. Es wurden keine Nebenprodukte festgestellt.

Fig. 1 zeigt in schematischer Darstellung die bei Beispielen 1 und 2 verwendeten Umsetzungsgefäße.

Fig. 2 zeigt die Ergebnisse der Dünnschichtchromatographie der Produkte gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1, 2, 3 und 4 und

Fig. 3 zeigt die Ergebnisse der Dünnschichtchromatographie der Produkte gemäß Vergleichsbeispielen 5, 6, 7, 8 und 9.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Thioäthern durch Umsetzung von α -Olefinen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Mercaptoverbindungen der Formel RSH, wobei R eine Mono-, Di- oder Tri-hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Gegenwart von Luft als Radikalstarter, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 2 in Reihe geschaltete Rühr-Durchflußreaktionsgefäße verwendet und das erste Reaktionsgefäß auf einer Reaktionstemperatur von 60 bis 150 °C, vorzugsweise 80 bis 150 °C bei einer Lufteinleitungsgeschwindigkeit von 0,1 bis 100 l pro 1 kg des umgesetzten α -Olefins hält und das zweite und die folgenden Umsetzungsgefäße auf einer Reaktionstemperatur von -30 bis etwa 150 °C, vorzugsweise 0 bis 80 °C, bei einer Lufteinleitungsgeschwindigkeit von 0,1 bis 100 l pro 1 kg umgesetztes α -Olefin hält und daß man die Umsetzung lösungsmittelfrei durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in jedem der Umsetzungsgefäße eine Lufteinleitungsgeschwindigkeit von 50 bis 100 l pro 1 kg des umgesetzten α -Olefins wählt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Dodecen mit 2-Mercaptoäthanol oder α -Thioglycerin umsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 3 bis 6 Rühr-Durchflußreaktionsgefäße verwendet werden, an deren Boden die Luft eingeleitet wird, während am oberen Einlaß die Ausgangsmaterialien zugeführt werden und am unteren Auslaß die Reaktionsprodukte entnommen werden.

209851/1214

15
Leerseite

FIG. 1

2228217

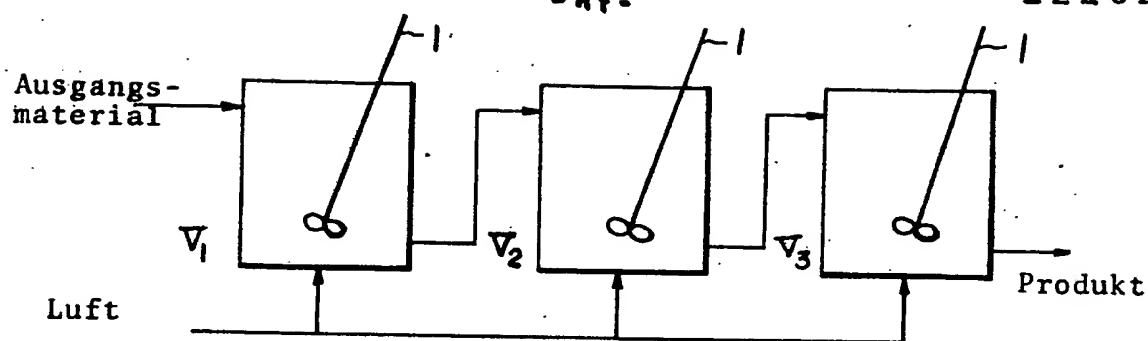
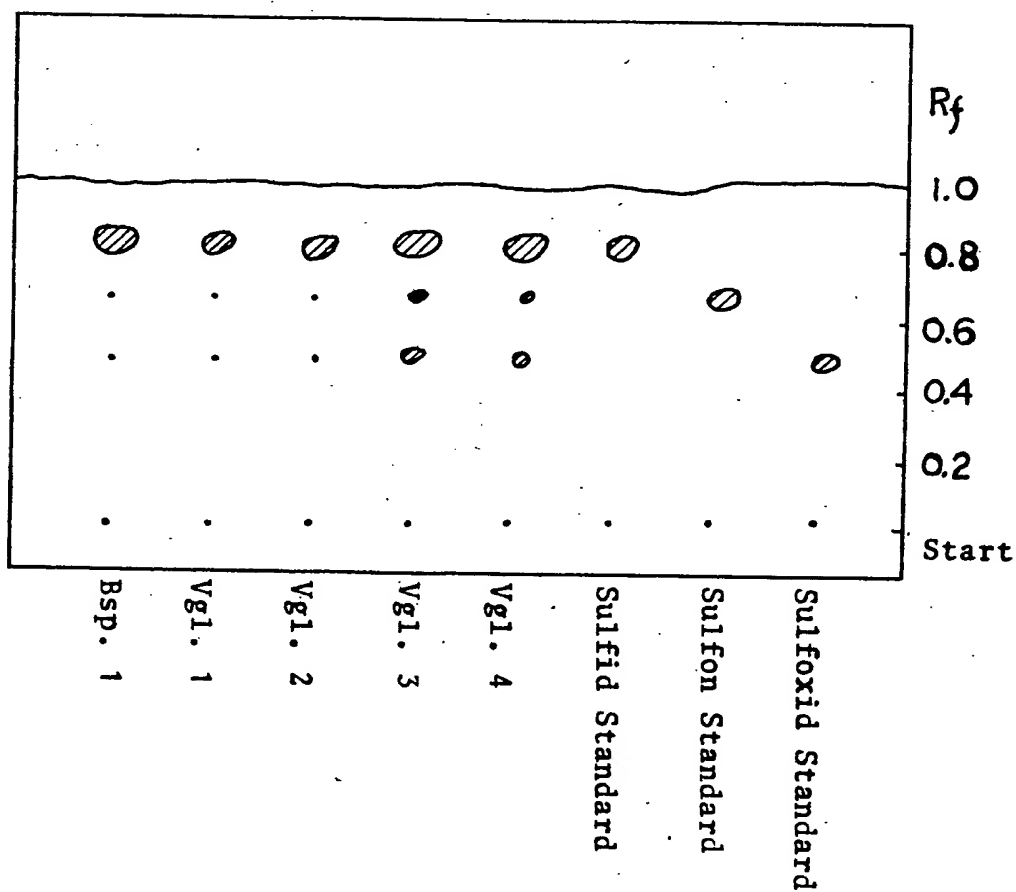


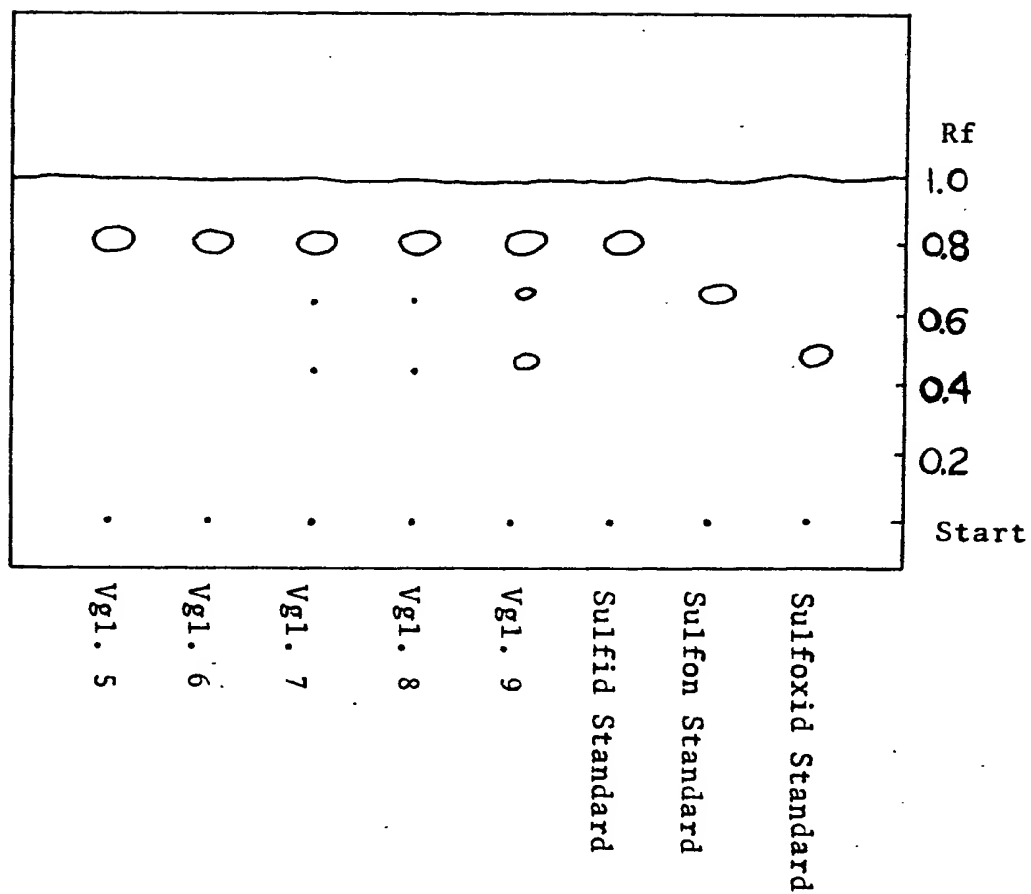
FIG. 2



209851/1214

12 0 23-03 AT: 09.06.1972 OT: 14.12.1972

FIG. 3



209851/1214